

SÉRIE A, 222
N° D'ORDRE :
246

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. JEAN-PIERRE GUERLAIN

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS INTRA-MOLÉCULAIRES. ISOMÉRIISATION
DES ALDÉHYDES EN CÉTONES.

2^e THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET STRUCTURE DES
MOLÉCULES ORGANIQUES.

Soutenues le *10* juillet 1931, devant la Commission d'Examen.

MM. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
E. BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

—
1931



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. JEAN-PIERRE GUERLAIN

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS INTRA-MOLÉCULAIRES. ISOMÉRISATION
DES ALDÉHYDES EN CÉTONES.

2^e THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET STRUCTURE DES
MOLÉCULES ORGANIQUES.

Soutenues le juillet 1931, devant la Commission d'Examen.

MM. JEAN PERRIN	} <i>Président.</i>
E. BLAISE	
M ^{me} RAMART-LUCAS	

Examineurs.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

—
1931

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.
Doyens honoraires..... M. MOLLIARD.
Professeurs honoraires. H. LE CHATELIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH, A. LEDUC,
E. HÉROURAD.

Professeurs.....

EMILE PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
E. GOUSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET..... Électrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathématique.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND..... Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY..... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ..... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGÉAR..... Botanique.
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LÉON BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE..... Étude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
HENRI VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..... Théories physiques.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. BÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.



E. PÉCHARD.....	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. FRECHET.....	Calcul des Probabilités et
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Physique mathématique.
A. MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.	BÉGHIN.....	Chimie organique.
A. DEREIMS.....	Géologie.		Mécanique théorique des
A. DENJOV.....	Calcul différentiel et inté- gral.		fluides.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).		des fluides.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	VILEY.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
ROBERT-LEVY.....	Zoologie.	DE BROGLIE.....	Théories physiques.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
E. DARMOIS.....	Physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
C. BRUHAT.....	Physique.	PRENANT.....	Zoologie.
A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).	P. JOB.....	Chimie générale.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD.

A MON MAITRE

MADAME RAMART-LUCAS

PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage
de ma respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

PREMIÈRE THÈSE

TRANSFORMATIONS INTRAMOLÉCULAIRES

ISOMÉRISATION DES ALDÉHYDES EN CÉTONES

INTRODUCTION.

A la suite d'une étude sur les relations entre la stabilité comparée des isomères selon leurs spectres d'absorption, M^{me} Ramart (1) a montré que la connaissance de l'absorption dans l'ultraviolet permet de prévoir, dans certains cas, les transformations intramoléculaires lorsque celles-ci sont provoquées par la chaleur.

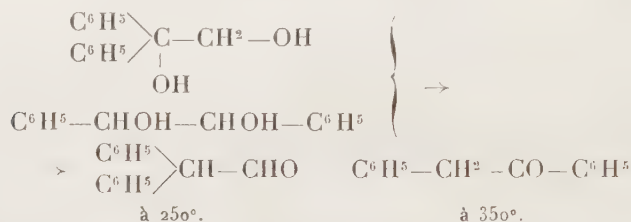
Parmi les transformations ainsi prévues, et ensuite observées, on peut citer celles qui ont permis d'obtenir à volonté, soit une aldéhyde, soit une cétone par déshydratation de certains glycols. Ces résultats étaient d'autant plus intéressants que, jusqu'alors, seule la formation de l'aldéhyde par déshydratation de ces mêmes glycols sous l'influence de la chaleur, avait été observée. Il a été également possible d'obtenir à volonté, à partir d'un même alcool l'un ou

(1) M^{me} RAMART, *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1302.

l'autre des carbures isomères susceptibles de se former ⁽¹⁾.

D'autre part, un ensemble d'observations avaient conduit à l'énoncé suivant : si un composé A progressivement chauffé donne, par transposition intramoléculaire les corps B, C, D, ... ces corps apparaissent dans un ordre tel que la branche ascendante de leur courbe d'absorption dans l'ultraviolet se déplace vers le visible (à condition qu'il n'y ait pas de dissociation entraînant l'élimination de radicaux carbonés et que les corps B, C, D, ... puissent se transformer l'un et l'autre) ⁽²⁾.

C'est ainsi, par exemple, que le diphenyl-1.1-éthanediol-1.2 et le diphenyl-1.2-éthanediol-1.2 chauffés l'un et l'autre vers 250° donnent la diphenylacétaldéhyde et vers 350° donnent tous deux la désoxybenzoïne



La courbe d'absorption de ces composés se déplace vers le visible dans l'ordre suivant : aldéhyde, cétone.

Ceci permettait donc de supposer que la transformation de ces glycols se faisait suivant le processus



la forme aldéhyde était le terme intermédiaire lors de la transformation des glycols en cétones. Dès lors, la transformation des aldéhydes en cétones par la chaleur pouvait être prévue.

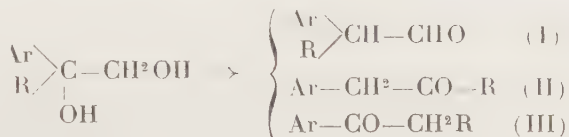
C'est ce que l'expérience a permis de vérifier : les diaryl-

⁽¹⁾ M^{me} RAMART et M. ANAGNOSTOPOULOS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1626; M^{me} RAMART et M^{lle} AMAGAT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 188, 1929, p. 638.

⁽²⁾ M^{me} RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR, *Bul. Soc. Chim.*, t. 45, juin 1929, p. 479.

acétaldéhydes peuvent, par chauffage, être transformées intégralement en cétones (¹).

Alors que les glycols précédents (diaryléthanediois) ne peuvent former par déshydratation que deux isomères, une aldéhyde et une cétone, les arylalcoyléthanediois peuvent donner trois substances isomères : une aldéhyde et deux cétones



L'étude de l'absorption des termes les plus simples d'une telle série (Ar = C⁶H⁵ : R = CH³) a montré que la branche ascendante de la courbe d'absorption de ces composés en solution alcoolique se déplace vers le visible dans l'ordre suivant, glycol, aldéhyde, cétone (II), cétone (III), les courbes de ces deux dernières cétones chevauchant légèrement pour les radiations comprises entre $\lambda = 3190$ et $3000 \text{ \AA}$.

L'expérience a montré que ici encore, l'ordre dans lequel ces isomères apparaissent lorsqu'on soumet le glycol à des températures croissantes, est le même que celui du déplacement de leur courbe d'absorption vers le visible, sans cependant que la formation du dernier terme (cétone III) ait pu être constatée. Il faut en déduire, ou bien que les deux cétones ne peuvent se transformer l'une dans l'autre, n'ayant pas une même forme intermédiaire peu stable, ou bien que la température à laquelle pourrait s'effectuer cette transformation est supérieure à la température de dissociation de ses composés. Nous avons, en effet, constaté qu'une telle dissociation, se fait de façon importante lorsque nous avons porté les aldéhydes à une température supérieure à 600° .

Comme dans la série précédente, on peut représenter la

(¹) M^{me} RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 188, 1929, p. 1301; *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 45, 1929, p. 718.

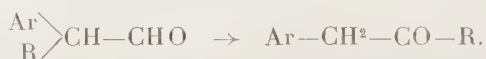
transformation par le schéma



et admettre que l'aldéhyde est le terme de passage entre le glycol et la cétone.

Il était dès lors à prévoir que la transformation des aldéhydes en cétones, sous l'influence de la chaleur, pourrait être réalisée. C'est effectivement ce que nous avons constaté (1).

Par chauffage, en présence d'agglomérés de terres d'in-fusoires, les arylalcoylacétaldéhydes se transforment en cétones (II), mais ici, comme dans le cas de la déshydratation des glycols, nous n'avons pu obtenir de cétone (III).



Cette transformation s'effectue à température plus élevée que celle qui permet l'isomérisation des diarylacétaldéhydes en cétones isomères.

Les conclusions précédentes sont valables ici encore : ou bien les deux cétones ne peuvent se transformer l'une dans l'autre, ou bien la température à laquelle peut se faire l'isomérisation est supérieure à la température de dissociation des molécules.

Signalons que, lors d'une recherche sur le mécanisme des transformations des glycols par les déshydratants et sur

(1) Nous venons d'avoir connaissance, par un extrait du *Bulletin de la Société de Chimie de France*, d'un travail de Danilof sur l'isomérisation par la chaleur, en présence de $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^2$ de deux acétaldéhydes α -trisubstitués (*Journ. Soc. Chim. Phys. russe*, t. 61, 1929, p. 723-725).

Ce travail a été publié dans le deuxième fascicule du *Journal de la Société Physico-Chimique russe* de 1929, c'est-à-dire pendant le deuxième semestre 1929. Notre première communication sur ce travail a été faite à la Société Chimique en juin 1929 c'est-à-dire pendant le premier semestre 1929 (M^{me} RAMART et M. GUERLAIN, *Bul. Soc. Chim.*, t. 45, juin 1929, p. 480).

l'isomérisation des aldéhydes au moyen de divers réactifs, M. Danilof ⁽¹⁾ émet l'opinion que dans la série de l'hydrobenzoïne, les résultats obtenus sont en corrélation avec la propriété des aldéhydes de s'isomériser en cétones, et que, de façon générale, on peut conclure que dans la déshydratation des glycols hydrobenzoïniques, il se fait un mélange d'aldéhydes et de cétones, et que l'on peut changer la proportion des cétones par isomérisation des aldéhydes en variant, soit la concentration de l'acide, soit la température. Par contre, dans le cas où il se fait seulement de la cétone, on ne peut modifier la réaction.

Il est arrivé à des conclusions analogues en ce qui concerne la transformation d'autres glycols sous l'influence des déshydratants et l'action des acides sur les aldéhydes. Il observe que le phényl-1-propanediol-1.2 traité par les acides donne, suivant les conditions, soit de l'aldéhyde hydratropique, soit de la méthylbenzylcétone, mais qu'il ne se forme pas d'éthylphénylcétone.

Nous avons entrepris l'étude de l'action de la chaleur sur un certain nombre d'aldéhydes homologues de l'aldéhyde hydratropique. Nous avons préparé et soigneusement purifié ces aldéhydes dont quelques-unes n'avaient pas encore été signalées. Nous avons également préparé, à l'état aussi pur que possible, un certain nombre de cétones isomères afin de pouvoir identifier les cétones formées par isomérisation des aldéhydes. Nous n'avons pu toutefois préparer certaines tolylalcétones.

Nous avons complété l'étude de ces combinaisons en mesurant leur absorption dans l'ultraviolet.

D'autre part, ayant à notre disposition les éthers glycidiques qui ont servi de matières premières pour la préparation des aldéhydes, nous avons étudié quelques-unes de

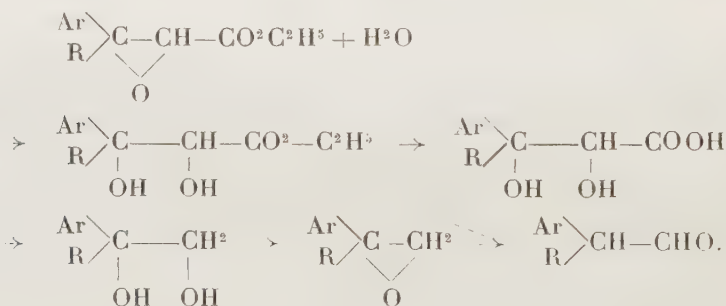
(¹) DANILOF, C., 1923, III, p. 760; C., 1926. II, p. 2793.

leurs propriétés. En particulier, nous avons étudié l'action de l'eau à différentes températures, sur les éthers et l'action des rayons ultraviolets sur les sels de sodium des acides glycidiques.

Nous avons constaté que si l'on traite les éthers glycidiques par de l'eau, en tube scellé, suivant la température à laquelle on porte le mélange, on obtient, soit l'éther-sel d'un acide glycol, soit une aldéhyde.

D'autre part, si l'on saponifie l'éther-glycol ainsi formé, on obtient l'acide correspondant qui, chauffé, se transforme très facilement en aldéhyde par perte de CO^2 et H^2O .

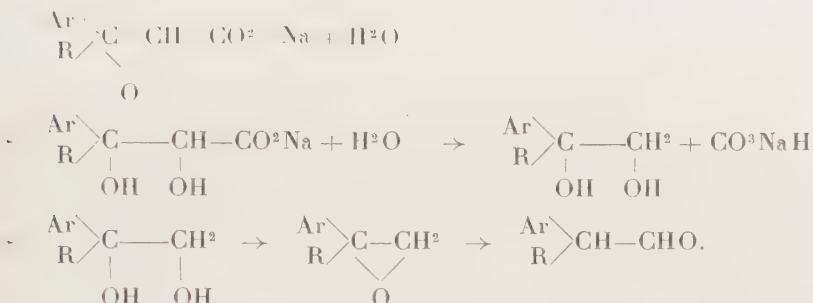
Il est par suite raisonnable d'admettre que le passage de l'éther glycidique à l'aldéhyde par l'action de l'eau à température suffisamment élevée, se fait suivant le processus : fixation de H^2O sur l'éther glycidique avec formation d'un éther-glycol, hydrolyse de la fonction éther-sel, puis dissociation de l'acide glycol en $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Ces réactions pouvant être traduites par le schéma



Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus par l'action des rayons ultraviolets sur les sels de sodium des acides glycidiques. Nous avons constaté, en effet, que les arylalcoylglycidates de sodium se scindent quantitativement en aldéhydes arylalcoylacétiques lorsqu'on les soumet à l'action de la lumière totale d'une lampe à vapeurs de mercure.

Par analogie avec ce que l'on observe par action de H^2O

sur les éthers glycidiques, on peut admettre que sous l'influence des rayons ultraviolets, il se fixe d'abord une molécule d'eau sur la fonction oxyde d'éthylène, puis que la molécule se scinde en CO^3NaH et glycol primaire-tertiaire qui se déshydrate pour donner l'oxyde d'éthylène, lequel, instable dans ces conditions, se transforme en aldéhyde.



Le présent travail sera divisé de la façon suivante :

Première Partie. — Préparation des aldéhydes et des cétones isomères. Étude de leurs propriétés.

Deuxième Partie. — Isomérisation des aldéhydes.

Troisième Partie. — Mesures de l'absorption des aldéhydes $\text{Ar} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \text{---} \text{CHO}$ et des cétones $\text{Ar} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}^2 \text{---} \text{R}$.

Quatrième Partie. — Action de l'eau sur les éthers glycidiques.

Cinquième Partie. — Action des rayons ultraviolets sur les glycidates de sodium.

Avant de terminer cette introduction, je considère comme le plus agréable devoir d'exprimer à M^{me} Ramart-Lucas toute ma profonde gratitude pour l'aide si complète, et les avis si précieux, que je n'ai cessé de recueillir de son extrême sollicitude, au cours de mon séjour dans ses Laboratoires.

Je voudrais également assurer M. Sordes du souvenir

reconnaissant que je lui garde pour les conseils utiles qu'il a bien voulu me donner dans un but si amical:

Enfin, que M. Salmon-Legagneur, M^{lle} Amagat et M. Hoch trouvent ici l'expression de mes sentiments obligés, pour leur collaboration éclairée au cours de ce travail, ainsi que les Usines de Laire pour la complaisance avec laquelle ils ont bien voulu mettre à ma disposition les produits si spéciaux de leur fabrication.



PREMIÈRE PARTIE.

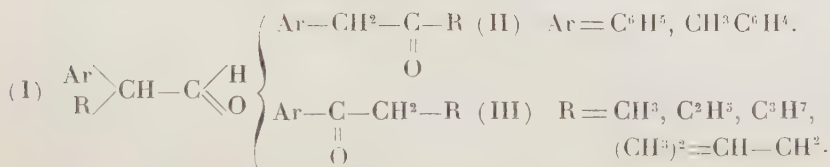
PRÉPARATION DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES.

Dans le présent chapitre, nous décrirons la préparation et les propriétés des aldéhydes dont nous avons étudié les transformations par la chaleur, ainsi que la préparation et les propriétés de quelques-unes des cétones susceptibles de se former par isomérisation des aldéhydes.

Les aldéhydes ici étudiées ont comme formule générale



Par isomérisation, ces aldéhydes peuvent fournir chacune deux cétones isomères



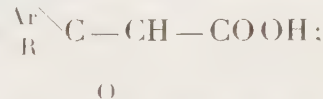
Nous exposerons donc la préparation et les propriétés des aldéhydes (I) et celles de certaines des cétones (II) et (III).

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES $\begin{array}{c} \text{Ar} \diagup \\ \text{R} \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{CHO}$

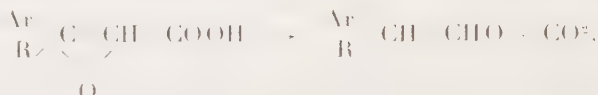
Nous avons préparé les méthylphényl, éthylphényl, éthyltolyl propyltolyl et isobutyltolylacétaldéhydes.

Parmi ces composés, seuls les deux derniers n'avaient pas encore été signalés.

Nous avons obtenu chacune de ces substances en appliquant la méthode de M. Darzens qui consiste à chauffer les acides glycidiques de formule



ces derniers, par chauffage, perdent CO^2 et se transforment en aldéhydes.

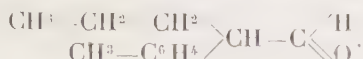


Dans tous les cas, nous avons procédé de la façon suivante :

On dissout la quantité théorique de sodium dans un poids d'alcool absolu égal à 10 fois le poids de sodium, puis on verse lentement et en agitant l'alcoolate de sodium dans l'éther glycidique maintenu à une température inférieure à 0° à l'aide d'un mélange réfrigérant; on ajoute ensuite, goutte à goutte, la quantité théorique d'eau; on abandonne à la température du laboratoire; l'alcool s'évapore; le sel de sodium de l'acide cristallise, on essore, on lave à l'éther pour éliminer l'éther glycidique non saponifié. Le glycidate de sodium, ainsi préparé, est mis en solution dans l'eau, on traite cette solution par un léger excès d'acide chlorhydrique, l'acide glycidique précipite. On épuise la solution aqueuse à l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de soude. On chasse l'éther, le résidu huileux est distillé lentement sous pression réduite. On constate au cours de la distillation un dégagement gazeux abondant. Ce gaz provient de la décomposition de l'acide glycidique en CO^2 et aldéhyde; laquelle distille. On purifie soigneusement l'aldéhyde, d'abord par distillation, puis par transformation en un dérivé bisulfitique qui, après avoir été purifié, est hydrolysé.

Nous ne décrirons parmi les aldéhydes que nous avons préparées que celles qui n'étaient pas encore connues.

Aldéhyde propylparatolylacétique (*p*-tolyl-2-pentanal)



La distillation de l'acide propylparatolyglycidique préparé comme il vient d'être dit donne une huile passant à 132-133° sous 18^{mm}. Nous obtenons ainsi avec un rendement de 45 pour 100 une aldéhyde que nous avons identifiée de la façon suivante :

1° *Analyse :*

Substance 08,1481.....	CO ² = 08,4440	H ² O = 08,1172
Trouvé	C % = 81,78	H % = 8,70
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O.	C % = 81,8	H % = 9,1

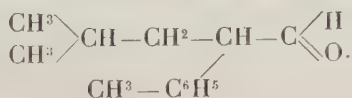
2° *Action du bisulfite de soude.* — On place dans un ballon une solution saturée de bisulfite de soude. On y ajoute quelques centimètres cubes de l'aldéhyde. Après une forte agitation, on observe d'abord une élévation de température, puis, après refroidissement, une prise en masse d'un composé blanc qui n'est autre qu'un dérivé bisulfitique d'aldéhyde.

3° *Action du chlorhydrate de semicarbazide.* — Nous avons fait agir des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semicarbazide, d'aldéhyde et de carbonate de soude en solution alcoolique. Nous avons obtenu, dans ces conditions, un dérivé cristallisé, la semicarbazone de l'aldéhyde considérée. Son point de fusion est 150-151°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas) :

Substance 48,850.....	N = 0cm ³ ,8085	716 ^{mm}	24°
Trouvé.....	N % = 17,80		
Calculé pour C ¹³ H ¹⁹ ON ³ .	N % = 18,02		

Aldéhyde isobutylparatolylacétique (*p*-tolyl-2-méthyl-4-pentanal)



La distillation de l'acide isobutylparatolyglycidique donne

une huile passant à 138-139° sous 15^{mm}. Nous obtenons ainsi avec un rendement de 65 pour 100 une aldéhyde que nous avons identifiée de la façon suivante :

1° *Analyse :*

Substance 0,51722.....	H ² O = 0,51464	CO ² = 0,55171
Trouvé	H ^o /o = 9,45	C ^o /o = 81,9
Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O.	H ^o /o = 9,6	C ^o /o = 82,1

2° *Action du bisulfite de sodium.* — On place dans un ballon une solution saturée de bisulfite de soude. On y ajoute quelques centimètres cubes de l'aldéhyde supposée. Après une forte agitation, on observe d'abord une élévation de température, puis, après refroidissement, une prise en masse d'un composé blanc qui n'est autre qu'un dérivé bisulfitique d'aldéhyde.

3° *Action du chlorhydrate de semicarbazide.* — Nous avons fait agir des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semicarbazide, d'aldéhyde et de carbonate de soude en solution alcoolique. Nous avons obtenu, dans ces conditions, un dérivé cristallisé, la semicarbazone de l'aldéhyde considérée.

Son point de fusion est 230°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas) :

Substance 3,5790.....	N = 0,003,6149	716 ^{mm}	24°
Trouvé.....	N ^o /o = 17,31		
Calculé pour C ¹³ H ²¹ ON ³ .	N ^o /o = 17,004		

PRÉPARATION DES CÉTONES Ar — CH² — CO — R.

La synthèse de ces cétones s'effectue assez facilement lorsque le radical arylé est un noyau benzénique, en traitant le phénylacétonitrile par des dérivés organo-magnésiens mixtes.



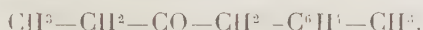
Par contre, cette méthode ne donne que de très mauvais résultats lorsqu'on substitue au phénylacétonitrile le paratolylacétonitrile. Si l'on remplace le nitrile par l'amide les résultats ne sont pas meilleurs. Nous avons dû renoncer à préparer ces composés. Il est très curieux d'observer qu'une substitution en position para dans le noyau provoque une telle inertie du groupe CN, alors qu'une substitution en α (alcoylcyanure de benzyles) ne modifie pas de façon appréciable l'activité de ce même groupe CN.

Les deux premiers termes, la méthylbenzylcétone et l'éthylbenzylcétone sont connus. Nous les avons préparés en condensant le phénylacétonitrile respectivement avec CH^3MgI et $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{Mg.Br}$ au sein de l'éther.

Nous avons obtenu la méthylbenzylcétone avec un rendement de 60 pour 100 et son homologue supérieur avec un rendement de 40 pour 100.

Le point de fusion de leur semicarbazone est : pour la première 185° et pour la seconde 152° .

Paraméthylphényl-1-butanone-2



Nous avons voulu employer la même méthode et condenser le paratolylacétonitrile avec le bromure d'éthyl magnésium. Nous avons suivi le mode opératoire indiqué par M^{me} Ramart et M. Salmon-Legagneur ⁽¹⁾, c'est-à-dire qu'après avoir formé le bromure d'éthylmagnésium au sein de l'éther, nous avons chassé l'éther pour effectuer la réaction au sein du toluène. Le nitrile est ensuite introduit, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome; le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 8 heures; après refroidissement, le complexe magnésien a été décomposé par la glace chlorhydrique. Nous avons épuisé la solution aqueuse à l'éther, joint cet

(1) M^{me} RAMART-LUCAS et M. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, t. 43, 1928, p. 321.

éther à la solution toluénique après lavage au carbonate de sodium et à l'eau, puis distillé. Nous avons obtenu 2^g environ d'un produit, passant à 132° sous 16^{mm} de mercure, que nous n'avons pas cherché à purifier. L'action du chlorhydrate de semicarbazide sur ces 2^g de produit donne une semi-carbazone fondant à 182°. Le rendement de cette réaction est très mauvais.

Essai de préparation de la paraméthylphényl-1-pentanone-2



— La méthode qui consiste à condenser le bromure de propyl magnésium sur le paratolylacétonitrile en vue de l'obtention de la paraméthylphényl-1-butanone-2 ne nous ayant donné, comme dans le cas précédent, que de très mauvais résultats, nous avons pensé avoir de meilleurs rendements en substituant dans la réaction précédente l'amide au nitrile. Dans ce but, nous avons transformé le nitrile en amide, par la méthode suivante :

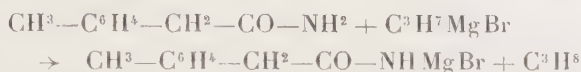
Dans un ballon, on introduit le nitrile et une quantité de potasse correspondant aux deux tiers du poids du nitrile, la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre la potasse et de l'alcool à 95°. On chauffe au bain-marie pendant 4 heures. Après évaporation de l'alcool, on étend avec de l'eau, puis on traite par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi, à partir de 65^g de nitrile, 73^g d'acide paratolylacétique qu'on purifie et qu'on sèche.

Dans un ballon, on place ensuite l'acide paratolylacétique auquel on ajoute, goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, et en refroidissant, du chlorure de thionyle. On obtient le chlorure d'acide correspondant que l'on fait tomber peu à peu en agitant et en refroidissant sur une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. On obtient environ 60^g d'amide impure qui cristallise dans la solution ammoniacale.

L'amide lavée à l'eau est séchée, puis purifiée par cristalli-

sation dans l'alcool. Nous avons essayé de condenser cette amide avec le bromure de propylmagnésium.

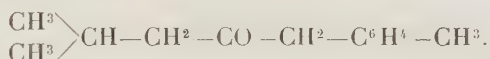
On observe seulement le premier stade de la réaction, c'est-à-dire remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe NH^2 par MgBr avec formation de carbures



Le complexe ainsi formé se décompose par l'eau pour donner intégralement l'amide de départ.

Nous avons fait varier les conditions de l'expérience; dans aucun cas, nous n'avons obtenu de paraméthylphényl-1-pentanone-2. Nous avons alors tenté d'appliquer la méthode préconisée par M. Danilof sur l'isomérisation des aldéhydes disubstituées en cétones. Pour ce faire, nous avons fait agir 10^g d'aldéhyde propylparatolylacétique sur de l'acide sulfurique concentré maintenu à — 10°. Là encore, nous n'avons pu obtenir de paraméthylphényl-1-pentanone-2; la réaction ne donnant qu'un dérivé sulfoné de l'aldéhyde

Essai de préparation de la paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2



Nous avons condensé du bromure d'isobutyl magnésium avec la paratolylacétamide. Nous n'avons rien obtenu.

De même que pour la paraméthylphényl-1-pentanone-2, nous avons essayé d'isomériser l'aldéhyde correspondante par l'acide sulfurique concentré. Là encore, nous n'avons pu obtenir cette cétone.

PRÉPARATION DES CÉTONES $\text{Ar---CO---CH}^2\text{---R}$.

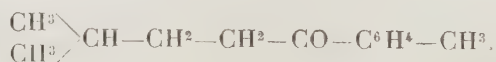
D'une façon générale, nous avons préparé ces cétones par la méthode de Friedel et Craft : c'est-à-dire que nous avons

condensé les chlorures d'acides avec du benzène ou du toluène, suivant les composés envisagés, en présence de chlorure d'aluminium.

Le mode opératoire est le suivant : dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit une quantité de benzène ou de toluène correspondant à 6 à 8 fois le poids théorique et une quantité de chlorure d'aluminium correspondant à une molécule par molécule de chlorure d'acide. Au moyen d'une ampoule à brome, on introduit quelques gouttes de chlorure d'acide, puis on chauffe légèrement pour amorcer la réaction. Dès que l'acide chlorhydrique se dégage, on cesse de chauffer et l'on continue à ajouter, goutte à goutte, le chlorure d'acide en agitant fortement. On termine la réaction en chauffant quelques minutes au bain-marie. On laisse refroidir puis on décompose le complexe formé par la glace chlorhydrique. La solution benzénique ou toluénique contient la majeure partie de la cétone formée; la solution aqueuse est épuisée à l'éther et cet éther est joint à la solution benzénique ou toluénique. On lave à l'eau et au carbonate de soude, on sèche, puis on distille. On obtient ainsi avec d'excellents rendements des cétones cherchées.

Nous ne décrivons ainsi qu'une cétone de la série qui nous intéresse et qui n'avait pas encore été signalée : l'isovalérylparatolylcétone.

Isovalérylparatolylcétone



Nous avons condensé le chlorure de l'acide avec le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

L'acide isobutylacétique, ou acide méthyl-4-pentanoïque, devant être pur pour préparer la cétone sur laquelle devait se faire la mesure de l'absorption, nous en avons fait la

synthèse de la façon suivante : nous sommes partis du bromure d'isobutyle que nous avons condensé avec le malonate d'éthyle sodé. Après avoir chauffé pendant 2 heures, nous avons chassé l'alcool. Nous avons traité le produit par l'eau, nous avons épuisé la solution à l'éther, séché la solution éthérée, puis distillé. Nous avons obtenu l'isobutylmalonate d'éthyle. Nous avons saponifié cet éther malonique avec de la potasse alcoolique. Nous avons obtenu ainsi l'acide isobutylmalonique que nous avons soigneusement purifié, puis distillé. Il se décompose à la distillation en donnant l'acide isobutylacétique pur passant à 185-190°.

Sur cet acide, nous avons fait agir le chlorure de thionyle, et nous avons obtenu le chlorure d'acide, lequel, condensé comme il a été dit plus haut avec le toluène, a fourni l'isovaléryltolylcétone pure dont le point d'ébullition est 156-157° sous 14^{mm} de mercure (60^g de chlorure d'acide nous a donné 45^g de cétone pure).

Nous l'avons identifié de la façon suivante :

1° Analyse :

Substance 0,51668.....	H ² O = 0,51426	CO ² = 0,54942
Trouvé.....	H ⁰ / ₀ = 9,51	C ⁰ / ₀ = 81,8
Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O.	H ⁰ / ₀ = 9,6	C ⁰ / ₀ = 82,1

2° Action du chlorhydrate de semicarbazide. — Nous avons fait agir des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semicarbazide, de cétone et de carbonate de soude en solution alcoolique. Nous avons obtenu, dans ces conditions, un dérivé cristallisé la semi-carbazone de la cétone considérée.

Son point de fusion est 178°-179°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas):

Substance 4 ^{mg} , 210.....	N = 0 ^{cm} ³ , 6501	716 ^{mm}	23°
Trouvé.....	N ⁰ / ₀ = 16,55		
Calculé pour C ¹⁴ H ²¹ ON ⁵ .	N ⁰ / ₀ = 17,002		

DEUXIÈME PARTIE.

ISOMERATION DES ALDÉHYDES EN CÉTONES.

Ainsi que nous l'avons déjà exposé, les arylalcoyl-acétaldéhydes peuvent donner par isomérisation deux cétones isomères



L'isomérisation des aldéhydes a été réalisée en distillant ces substances sur des agglomérés de terre d'infusoires à une température comprise entre 500 et 600° et sous une pression de 15^{mm} de mercure environ.

Si l'on opère à une température plus basse, la quantité de cétones formées est trop faible pour que l'on puisse les isoler commodément. Si l'on élève la température au-dessus de 600°, la dissociation de ces molécules qui se produit déjà d'une façon appréciable vers 500° devient la réaction principale.

L'appareil que nous avons utilisé est constitué par un tube à combustion d'environ 40^{cm} rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et chauffé au moyen d'une grille à analyse; un ballon à distiller est adapté à l'une des extrémités du tube, l'autre extrémité comprend deux tubulures, l'une permettant d'introduire la tige d'une pince thermo-électrique, l'autre déverse dans un ballon récepteur qui est relié à la trompe à vide.

On porte le tube contenant le catalyseur à la température

voulue que l'on maintient constante pendant toute la réaction.

On distille l'aldéhyde très lentement sous pression réduite. Quand l'appareil est froid, on déconnecte ses diverses parties. Le ballon récepteur est lavé à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur le sulfate de soude, puis débarrassée de l'éther. Le résidu est soigneusement distillé.

Dans chaque cas, les produits de la réaction ont été les suivants :

1^o Une partie plus ou moins importante d'un mélange de produits distillant à une température inférieure à la température d'ébullition de l'aldéhyde.

Nous n'avons pas eu assez de substance pour étudier les composés ainsi formés.

2^o Un mélange d'aldéhyde et de cétone, mélange qui a été soumis à plusieurs rectifications afin de séparer, autant que possible, la cétone de l'aldéhyde (laquelle a un point d'ébullition un peu plus faible que celui de chacune des cétones isomères).

Pour éliminer complètement l'aldéhyde, nous avons agité le mélange contenant surtout des cétones pendant plusieurs heures avec un excès d'une solution concentrée de bisulfite de sodium (lorsque les cétones ne pouvaient elles-mêmes donner de combinaisons bisulfitiques). Les cétones ainsi débarrassées des aldéhydes sont distillées.

Après ces purifications, nous avons transformé les cétones en semicarbazones et nous les avons comparées avec les semicarbazones des cétones préparées synthétiquement.

Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de cétones de formule (III), c'est-à-dire d'aryl-alcoylcétone.

Nous avons pu préparer toutes les cétones $\text{Ar} \cdot - \text{CO} - \text{R}$ ainsi que leurs semicarbazones. En ce qui concerne les cétones $\text{Ar} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}$ nous avons dit qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir les termes pour lesquels Ar est un

radical toyle. Cependant, comme nous avons pu identifier directement les cétones d'isomérisation lorsque $\text{Ar} = \text{C}^6\text{H}_5$ et que, d'autre part, nous ne pouvions pour chacune des aldéhydes envisager la formation que de deux cétones isomères, et montrer que dans aucun cas il ne s'est formé de cétone $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}$: il nous a été facile de déterminer le sens de la réaction.

L'isomérisation des aldéhydes se fait donc suivant le schéma



Isomérisation de la méthylphénylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20^g d'aldéhyde en maintenant la température à 600° et la pression à 15^{mm} de mercure.

Le produit brut, obtenu dans ces conditions, donne à la distillation sous pression normale :

De 120 à 200° des produits de décomposition de l'aldéhyde;
A 200° l'aldéhyde non isomérisée;

A 214-215° (environ 50 pour 100 du produit total distillé) un composé qui donne une semicarbazone fondant à 185°. Or, le point de fusion de la semicarbazone de la méthylbenzylcétone est 185°; le mélange de ces deux semicarbazones fond à la même température. La semicarbazone de l'aldéhyde fond à 153° et celle de l'éthylphénylcétone à 182°. Nous sommes donc bien présence de la méthylbenzylcétone résultant de l'isomérisation par la chaleur de l'aldéhyde hydratropique.

Isomérisation de l'éthylphénylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 15^g d'aldéhyde en maintenant la température à 600° et la pression à 16^{mm} de mercure.

Le produit brut obtenu dans ces conditions donne à la distillation, sous pression normale :

De 150 à 200° un mélange de produits de décomposition de l'aldéhyde;

De 200 à 220° une portion contenant en majeure partie de l'aldéhyde non isomérisée;

De 220 à 230° de l'éthylbenzylcétone qui, purifié et traité par le chlorhydrate de semicarbazide nous a donné une semicarbazone fondant à 152°. Point de fusion de la semicarbazone de l'éthylbenzylcétone de synthèse.

La température de fusion du mélange est également 152°.

Isomérisation de l'éthyltolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 30g d'aldéhyde en maintenant la température à 500° et la pression à 15^{mm} de mercure. Le produit brut obtenu, dans ces conditions, donne à la distillation sous 10^{mm} de mercure :

Vers 100° des produits de décomposition de l'aldéhyde;

Vers 117° un mélange d'aldéhyde non isomérisée et de cétone. On purifie la cétone en agitant le mélange avec SO³NaII, puis en rectifiant soigneusement la partie du mélange qui ne se combine pas au bisulfite. Cette cétone nous a donné avec le chlorhydrate de semicarbazide une semicarbazone fondant à 185°. Or, la semicarbazone de la paraméthyl-1-butanone-2 de synthèse fond à 182° et le mélange de ces deux semicarbazones fond à 183°.

De plus, l'analyse lui assigne la formule brute C¹¹H¹⁴O correspondant à celle d'une cétone isomère de l'éthyltolylacétaldéhyde.

Analyse :

Substance 0,51950.	H ² O = 0,51509	CO ² = 0,55812
Trouvé.	H ⁰ /0 = 8,59	C ⁰ /0 = 81,3
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O.	H ⁰ /0 = 8,60	C ⁰ /0 = 81,5

Isomérisation de la propylparatolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20g d'aldéhyde; nous avons constaté, contrairement aux aldéhydes déjà isomérisées, que la température à laquelle l'isomérisation se réalisait avec le meilleur

rendement était inférieur à 500°. Nous avons opéré à 450° sous une pression de 10^{mm} de mercure. Le produit brut obtenu dans ces conditions donne à la distillation sous 10^{mm} de mercure :

De 80 à 105° des produits de décomposition de l'aldéhyde;

De 105 à 127° un mélange d'aldéhyde non isomérisée et de cétone. L'aldéhyde est éliminée par agitation du mélange avec du bisulfite de sodium.

La cétone purifiée par distillation a été analysée. L'analyse lui assigne la formule brute C¹²H¹⁶O correspondant à celle d'une cétone isomère de l'aldéhyde.

Analyse :

Substance 0,51884.....	H ² O = 0,51541	CO ² = 0,55666
Trouvé.....	H ⁰ / ₀ = 9,08	C ⁰ / ₀ = 82,02
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O.	H ⁰ / ₀ = 9,1	C ⁰ / ₀ = 81,8

Combinée avec le chlorhydrate de semicarbazide, cette cétone donne une semicarbazone fondant à 145°. Or, la semicarbazone de la propyltolylacétaldéhyde fond à 120° et celle de la butyltolylcétone fond à 212°.

Nous n'avons pas pu réaliser la synthèse de la paraméthylphényl-1-pentanone-2; mais cette aldéhyde ne pouvant donner que deux cétones isomères, nous pouvons admettre, d'après ces résultats et les faits qui caractérisent les isomérisations précédentes, que c'est bien la paraméthylphényl-1-pentanone-2 qui se forme.

Isomérisation de l'isobutyltolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20^g d'aldéhyde en maintenant la température à 450° et la pression à 15^{mm} de mercure. Le produit brut obtenu dans ces conditions, donne à la distillation sous 10^{mm} de mercure :

De 100 à 125° des produits de décomposition de l'aldéhyde;
Vers 130° un mélange d'aldéhyde non isomérisée et de

paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2. L'aldéhyde est éliminée par agitation du mélange avec le bisulfite de sodium. La cétone purifiée par distillation a été analysée. L'analyse lui assigne la formule brute $C^{13}H^{18}O$ correspondant à celle d'une cétone isomère de l'aldéhyde.

Analyse :

Substance 0,51891.....	$H^2O = 0,51581$	$CO^2 = 0,55671$
Trouvé.....	$H^0/0 = 9,28$	$C^0/0 = 81,8$
Calculé pour $C^{13}H^{18}O$.	$H^0/0 = 9,47$	$C^0/0 = 82,1$

Combinée avec le chlorhydrate de semicarbazide, cette cétone nous a donné une semicarbazone fondant à 160° . Or, la semicarbazone de l'isobutylparatolylacétaldéhyde fond à 230° et celle de l'isovalérylparatolylcétone isomère de l'aldéhyde fond à 000° . Cette cétone est cristallisée et fond à 35° .

Nous n'avons pas pu réaliser la synthèse de la paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2, mais l'aldéhyde ne pouvant donner, comme dans les cas précédents, que deux cétones isomères, que les points de fusion des semicarbazones montrent que ce n'est pas l'isovaléryltolylacétone, nous pouvons admettre que c'est la paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2 qui se forme.



TROISIÈME PARTIE.

MESURES DE L'ABSORPTION DES ALDÉHYDES $\begin{matrix} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix} \text{CH}-\text{CHO}$
ET DES CÉTONES $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}$.

Nous nous sommes servis, pour effectuer les mesures de l'absorption dans l'ultraviolet, d'un spectrographe Zeiss. La source de lumière est une lampe à hydrogène, système Challenge. Les rayons issus de cette lampe traversent deux cuves placées côte à côte et contenant l'une la solution, et l'autre le solvant. Les spectres sont amenés l'un près de l'autre au moyen d'un prisme de Hufner. Un secteur tournant permet de diminuer dans un rapport connu la quantité de lumière qui pénètre dans le solvant. Les cuves sont constituées par des anneaux de verre fermées par des plaques de quartz, système Scheibe.

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ε défini par la relation

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c d},$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière au moment où elle pénètre dans la solution; I , l'intensité de la lumière quand elle a traversé la solution; d , l'épaisseur du liquide traversé, et c la concentration moléculaire.

Les résultats de ces mesures ont été représentés par des courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption défini comme il a été dit et en abscisses les longueurs d'ondes λ et les fréquences d'oscillation $\nu \cdot 10^{-12}$.

Les mesures ont été faites en solution dans l'alcool et dans l'hexane à la concentration de N/10 et N/100.

Nous avons mesuré l'absorption des aldéhydes et des cétones pour lesquelles



Comme il a été impossible d'isoler à l'état pur, une des cétones $CH^3.C^6H^5.CH^2.CO.R$, nous avons, pour montrer la position respective des courbes d'une aldéhyde et des deux cétones isomères, reproduit dans la figure (I) les courbes de la méthylphénylacétaldéhyde, de la phénylacétone et de la phényléthylcétone dont l'absorption a été mesurée par M^{me} Ramart et M. Labaune en solution dans l'alcool.

Nous résumerons brièvement ce que nous avons observé au cours de cette étude.

Nous avons pu constater que les trois cétones ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption. Ceci est en accord avec le fait que les groupes CH et CH^2 n'ont, par eux-mêmes, aucune absorption dans l'ultraviolet moyen et que, sauf dans le cas où ils sont fixés au voisinage immédiat d'un groupe fonctionnel, ils interviennent très peu dans l'absorption : dans une même série, et à partir du second terme, tous les homologues supérieurs ont pratiquement la même absorption ⁽¹⁾.

Le tableau suivant contient l'essentiel des valeurs trouvées pour les cétones $CH^3.C^6H^5.CO.CH.R$.

Log ε.	1,84.	0,36.	0,54.	1,06.	1,14.	1,66.	2,14.	2,29.	2,66.	2,84.	2,99.	3,36.
R = $CH^3 - CH^2$ ν. 10 ⁻¹² =	802	822	824	845	847	875	901	932	1000	1017	1024	1042
R = $CH^3 - CH^2 - CH^2$. . . ν. 10 ⁻¹² =	802	822	824	840	847	870	898	925	1009			
R = $(CH^3)^2 = CH - CH^2$. . ν. 10 ⁻¹²	800	818	822	840	845	867	898	926	1003	1010	1013	1049

(1) M^{me} RAMART, M^{lle} BIQUARD et M. GRUMFELD, *C. R. Acad. Sc.*, t.

Dans les figures (II), (III) et (IV) sont représentées les courbes d'absorption de l'éthylphénylcétone (II), de l'isovaléryltolylcétone (III) et de l'isobutylyltolylacétaldéhyde (IV) en solution dans l'alcool et dans l'hexane.

Dans chaque cas, la variation d'absorption suivant le solvant est relativement faible.

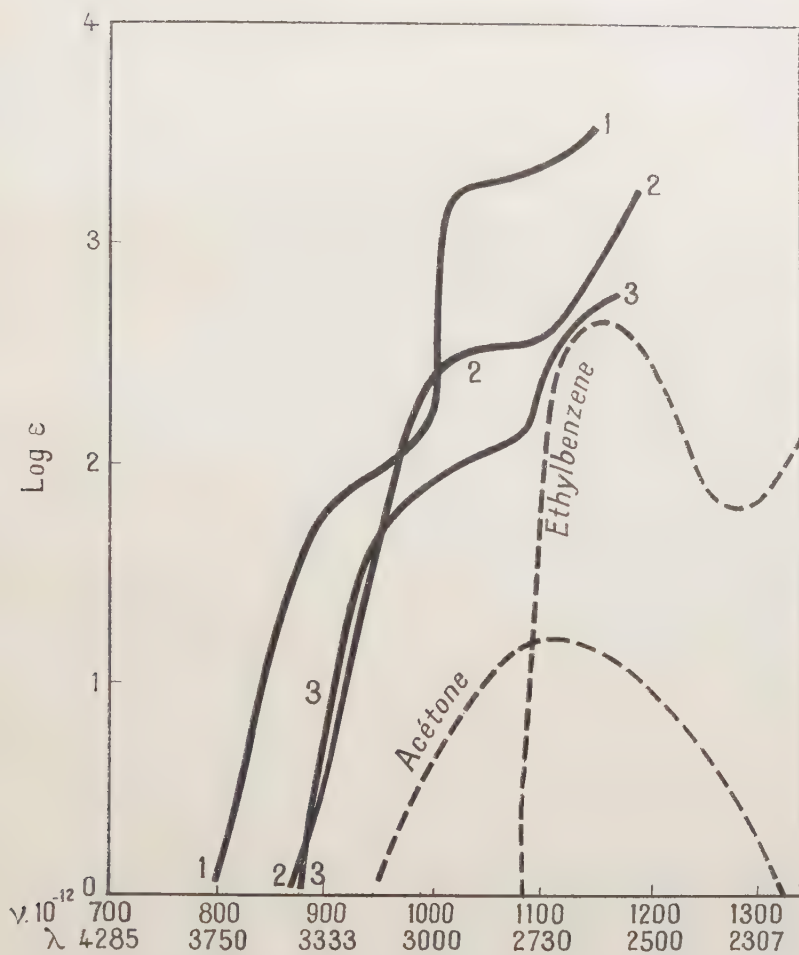
On peut, d'autre part, remarquer que pour une même substance, la courbe d'absorption de la solution hexanique se trouve plus près du visible que la courbe de la solution alcoolique pour la région du spectre qui correspond plus spécialement à l'absorption du carbonyle, des aldéhydes et des cétones.

Il y a ensuite inversion des positions respectives des courbes. Les écarts sont trop faibles et le spectrographe dont nous disposons ne permet pas d'effectuer des mesures suffisamment précises pour donner ces résultats sans quelques réserves. Nous pouvons cependant rappeler que le maximum d'absorption d'une solution hexanique d'acétone est situé plus près du visible (70 Å environ) que le maximum d'absorption d'une solution alcoolique du même composé ⁽¹⁾ et qu'un déplacement analogue s'observe avec les aldéhydes.

Nous donnons dans les figures (V) et (VI) les courbes d'absorption de la tolylisovalérylcétone et de l'isobutylyltolylacétaldéhyde en solution dans l'hexane (V) et en solution dans l'alcool (VI).

(1) Scheibe. Ber., t. 59, p. 2617.

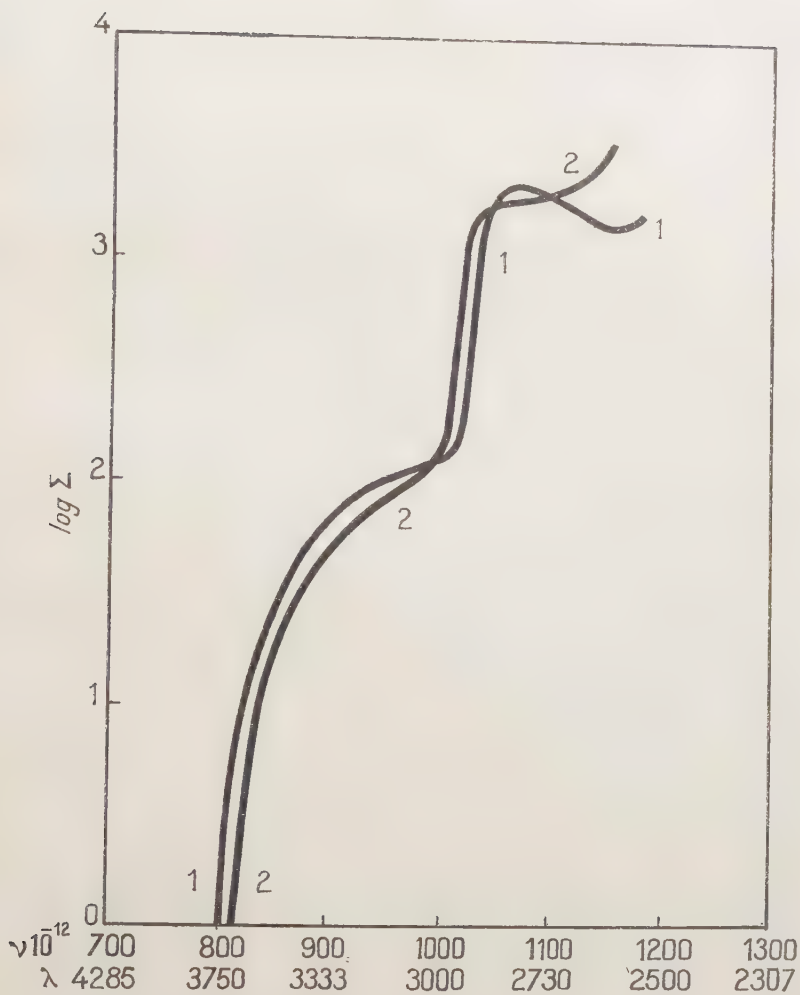
Fig. 1



1, $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$; 2, $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$; 3, $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CHO}$

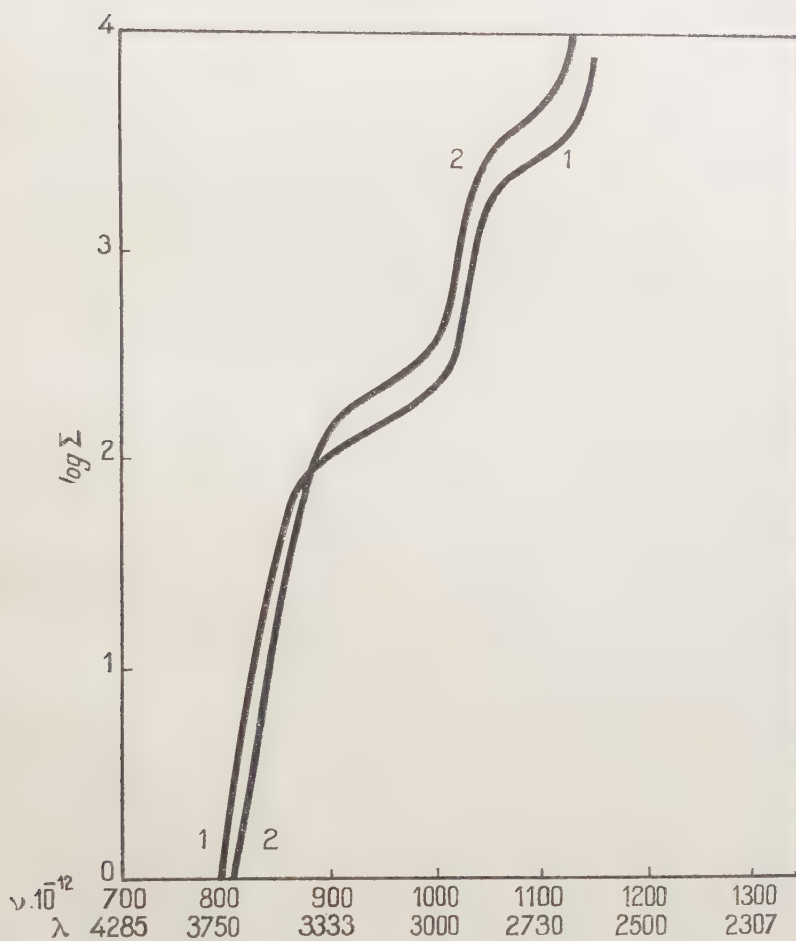
dans l'alcool.

Fig. II.



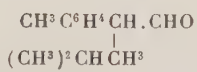
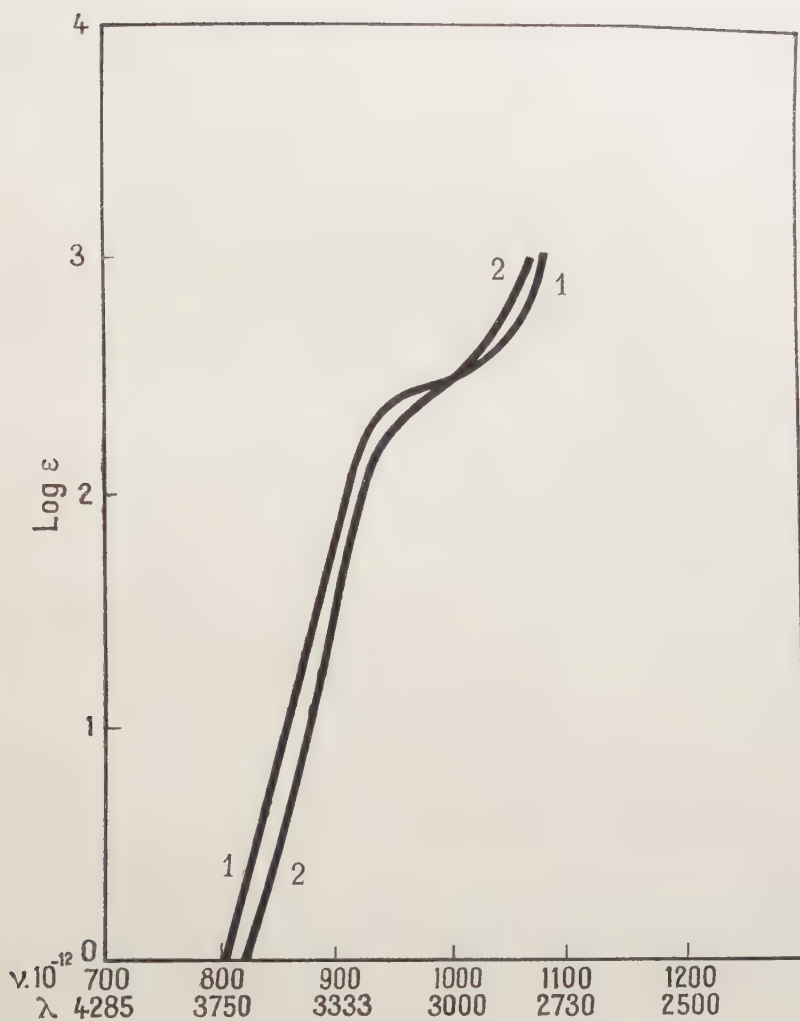
1, dans l'hexane; 2, dans l'alcool.

Fig. III



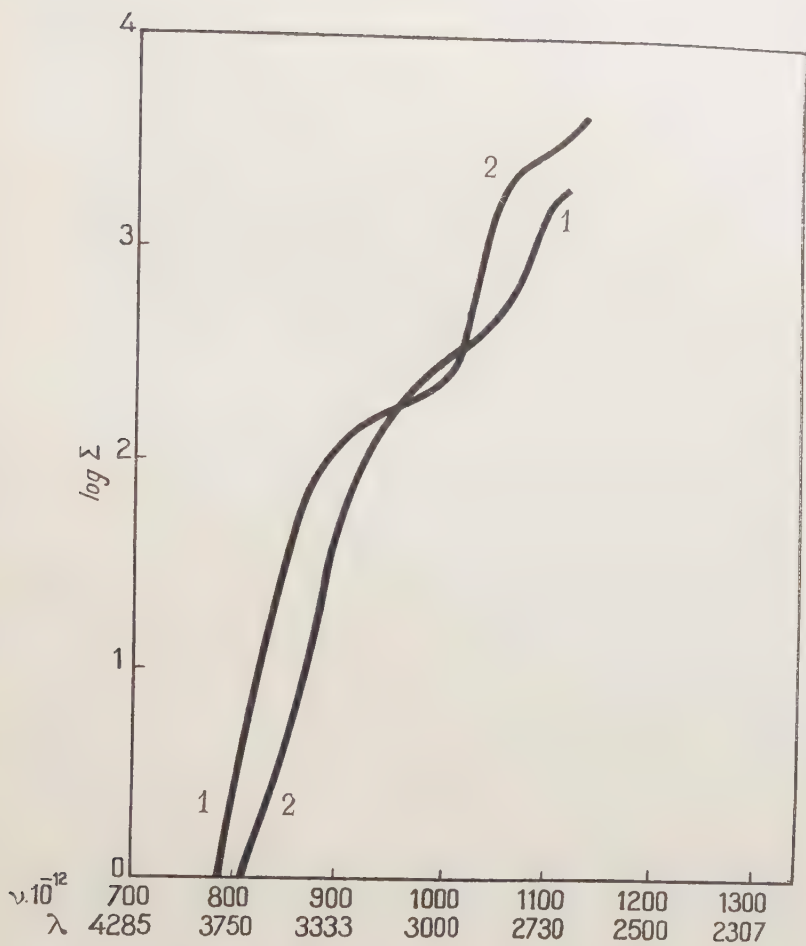
1, dans l'hexane; 2, dans l'alcool.

Fig. IV.



1, dans l'hexane; 2, dans l'alcool.

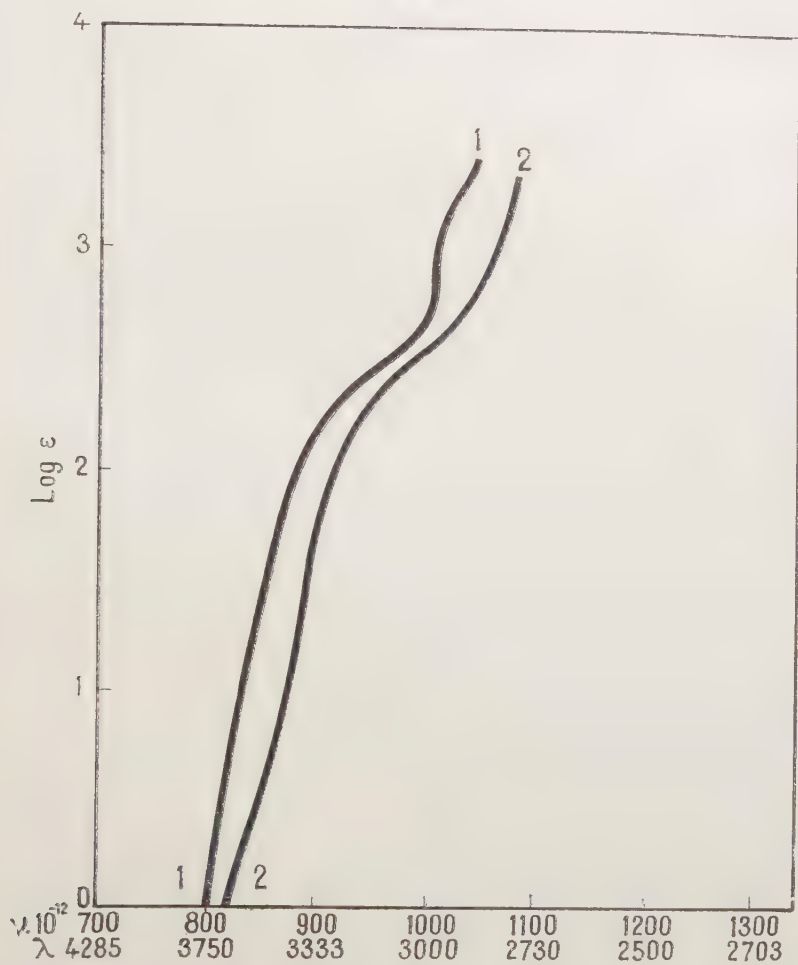
Fig. V.



1, $\text{CH}_3\text{C}^6\text{H}^1\text{CO}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}(\text{CH}_3)^2$; 2, $\text{CH}_3\text{C}^6\text{H}^1\text{CH}(\text{CHO})\text{CH}(\text{CH}_3)^2$

dans l'hexane.

Fig. VI



1, $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\text{CH}^3\text{CH}(\text{CH}^3)^2$; 2, $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CHCHO}$

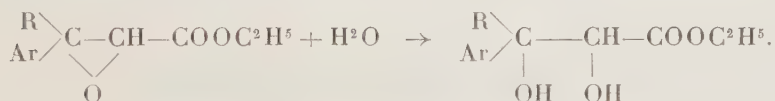
$(\text{CH}^3)^2\cdot\text{CHCH}^2$

dans l'alcool.

QUATRIÈME PARTIE.

ACTION DE L'EAU SUR LES ÉTHERS GLYCIDIQUES.

On sait que si l'on fait agir sur un oxyde d'éthylène une molécule d'eau, on obtient en général le glycol correspondant. Les éthers glycidiques possédant dans leurs molécules une fonction oxyde d'éthylène, nous avons pensé que, dans certaines conditions, une molécule d'eau pourrait être fixée à une molécule d'éther glycidique en donnant un glycol-éther secondaire tertiaire. C'est effectivement ce que nous avons constaté.



Les éthers-glycols secondaires tertiaires obtenus sont des corps cristallisés qui se présentent sous forme de paillettes blanches.

Les rendements varient un peu suivant la nature de l'éther glycidique, mais, en général, ils sont bons quand on ne dépasse pas la température de 130°.

Si l'on soumet le mélange à une température plus élevée, il se forme de l'aldéhyde en quantité prépondérante. D'autre part, si l'on saponifie le glycol-éther, on obtient un acide glycol, produit bien cristallisé qui fond en se décomposant; il perd CO² et H²O et se transforme en aldéhyde.

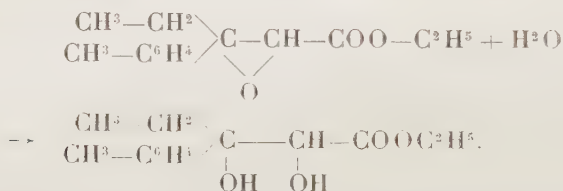
Il est, par suite, raisonnable d'admettre le processus indiqué dans l'introduction : le glycol-éther chauffé en présence d'eau s'hydrolyse en donnant un glycol-acide peu

stable qui se dissocie en CO^2 et glycol; ce dernier perd H^2O . donne l'oxyde d'éthylène correspondant et celui-ci s'isomé- rise aussitôt en aldéhyde

D'une façon générale, nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un tube scellé de $0^{\text{m}},40$ environ, nous avons introduit quelques grammes d'éther glycidique et un grand excès d'eau. Placé dans une gaine en fonte, ce tube a été chauffé pendant plusieurs jours au bain d'huile à 130° . Après refroidissement, le glycol-éther formé cristallise en masse. On l'extrait à l'éther, puis on le cristallise à nouveau dans un mélange d'éther-alcool. Nous avons saponifié ce glycol-éther en faisant agir sur une molécule de ce dernier une molécule et demie de potasse en solution alcoolique; nous avons chauffé au bain-marie pendant 4 heures, nous avons ensuite chassé l'alcool et épuisé la solution aqueuse restante à l'éther pour enlever les traces de glycol-éther non saponifié. Nous avons traité enfin par l'acide chlorhydrique; l'acide glycol libéré a été extrait à l'éther, puis cristallisé.

Action de l'eau sur l'éthyltolylglycidate d'éthyle.



Nous avons placé dans un tube scellé 25g d'éther glyci- dique et environ 15g d'eau, ce qui correspond à un grand excès. Après chauffage au bain d'huile à 130° pendant 30 heures, on constate la présence de deux couches, l'une est formée par l'eau, l'autre prise en masse est le glycol- éther. Épuisé à l'éther et recristallisé dans un mélange d'éther alcool, le corps obtenu est blanc et se présente sous forme de petits cristaux fins, fondant à 97° . Le rendement est de 80 pour 100.

Analyse :

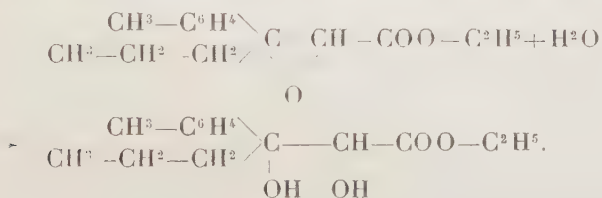
Substance 0 ^g 1905.....	H ² O = 0 ^g 1379	CO ² = 0 ^g 4627
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 8,06	C ⁰ /0 = 66,25
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ⁴ .	H ⁰ /0 = 7,93	C ⁰ /0 = 66,60

Cet éther, saponifié par la potasse, comme il vient d'être dit plus haut, fournit un acide glycol qui se présente sous forme de cristaux blancs dont la température de décomposition est 109⁰.

Analyse (microdosage) :

Substance 4 ^{mg} ,035....	H ² O = 9 ^{mg} ,755	CO ² = 2 ^{mg} ,785
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 7,48	C ⁰ /0 = 64,33
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ⁴ .	H ⁰ /0 = 7,14	C ⁰ /0 = 64,28

Action de l'eau sur le propylytolylglycidate d'éthyle.



Nous avons opéré dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités d'éther et d'eau que pour l'éthyltolylglycidate d'éthyle. Nous avons obtenu un corps bien cristallisé, blanc, fondant à 83⁰. Le rendement est de 90 pour 100.

Analyse :

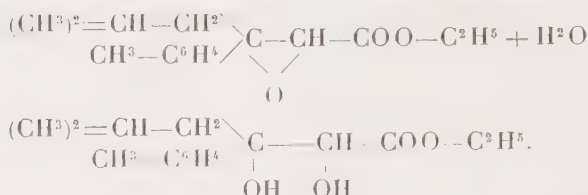
Substance 0 ^g 1458.....	H ² O = 0 ^g 1090	CO ² = 0 ^g 3594
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 8,31	C ⁰ /0 = 67,23
Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ⁴ .	H ⁰ /0 = 8,27	C ⁰ /0 = 67,66

Saponifié par la potasse, ce glycol-éther donne un acide glycol qui se présente sous forme de cristaux blancs qui fondent en se décomposant à 142-134⁰.

Analyse (microdosage) :

Substance 4 ^{mg} , 505....	H ² O = 3 ^{mg} , 040	CO ² = 10 ^{mg} , 769
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 7,49	C ⁰ /0 = 65,4
Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ⁴ .	H ⁰ /0 = 7,62	C ⁰ /0 = 65,51

Action de l'eau sur l'isobutyltolylglycidate d'éthyle.



Nous avons opéré dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités d'éther et d'eau que pour l'éthyltolylglycidate d'éthyle. Nous avons obtenu un corps cristallisé, blanc, fondant à 84°. Le rendement est de 85 pour 100.

Analyse :

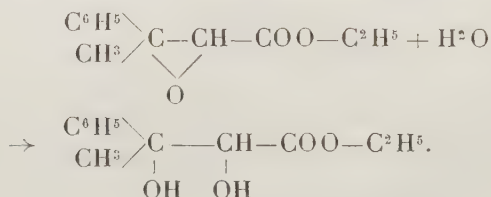
Substance 0 ^g , 1685....	H ² O = 0 ^g , 1321	CO ² = 0 ^g , 4219
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 8,7	C ⁰ /0 = 68,2
Calculé pour C ¹⁶ H ²⁴ O ⁴ .	H ⁰ /0 = 8,5	C ⁰ /0 = 68,5

Saponifié par la potasse, ce glycol-éther donne un acide glycol qui se présente sous forme de cristaux blancs dont la température de décomposition est 135°.

Analyse (microdosage) :

Substance 4 ^{mg} , 345....	H ² O = 3 ^{mg} , 190	CO ² = 10 ^{mg} , 575
Trouvé.....	H ⁰ /0 = 8,15	C ⁰ /0 = 66,37
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ⁴ .	H ⁰ /0 = 7,93	C ⁰ /0 = 66,60

Action de l'eau sur le méthylphénylglycidate d'éthyle.



Nous avons opéré dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités d'éther et d'eau que pour l'éthyltolylglycidate d'éthyle. Nous avons obtenu un corps bien cristallisé, blanc, fondant à 82°. Le rendement est de 80 pour 100

Substance 0 ^g 1633.....	H ² O = 0 ^g 1122	CO ² = 0 ^g 3818
Trouvé.....	H ⁰ / ₀ = 7,63	C ⁰ / ₀ = 63,97
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ⁴ .	H ⁰ / ₀ = 7,14	C ⁰ / ₀ = 64,28

Saponifié par la potasse, ce glycol-éther donne un glycol acide qui se présente sous forme de cristaux blancs et dont la température de décomposition est 118°.

Analyse :

Substance 0 ^g 1504.....	H ² O = 0 ^g 8568	CO ² = 0 ^g 3361
Trouvé.....	H ⁰ / ₀ = 6,33	C ⁰ / ₀ = 60,95
Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ⁴ .	H ⁰ / ₀ = 6,12	C ⁰ / ₀ = 61,22



CINQUIÈME PARTIE.

ACTION DES RAYONS ULTRAVIOLETS SUR LES GLYCIDATES DE SODIUM.

Nous avons étudié l'action des rayons ultraviolets sur les sels de sodium des acides correspondants aux éthers précédemment étudiés. Nous avons constaté que les solutions aqueuses de sels de sodium des acides arylalcoylglycidiques se scindent quantitativement en aldéhydes arylalcoylacétiques et CO^3NaH lorsqu'on les soumet à l'action de la lumière totale d'une lampe à vapeurs de mercure.

Les sels de sodium des acides glycidiques ont été dissous dans l'eau et la solution aqueuse saturée fut agitée avec de l'éther pour éliminer toute trace de substances insolubles dans l'eau. Cette solution est ensuite placée dans un tube en quartz et exposée à l'action de la lumière totale d'une lampe à vapeurs de mercure (système Georges).

La distance du tube à la lampe était environ $0^{\text{m}},25$ à $0^{\text{m}},30$ et la température du liquide était comprise entre 30 et 40° ; la solution, limpide au début, ne tarde pas à se troubler, une couche huileuse d'aldéhyde se forme à la surface du mélange; la vitesse avec laquelle la transformation s'effectue varie avec la nature des radicaux, elle est beaucoup plus élevée lorsque le radical alcoylé est un radical méthylé.

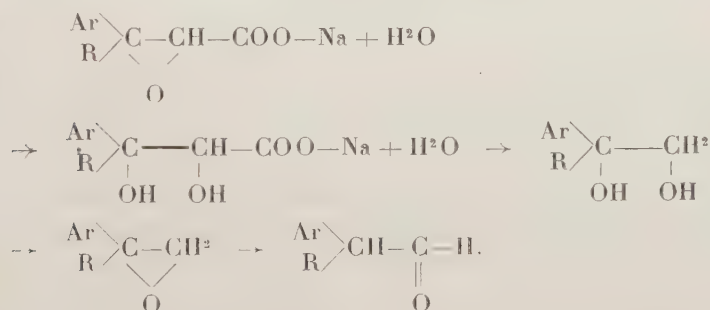
Après une durée d'exposition aux radiations ultraviolettes d'environ 24 à 30 heures, on traite le produit de la façon suivante : on l'agite avec de l'éther, la portion éthérée

est décantée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre : l'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Le liquide obtenu distille intégralement à une température constante; il est constitué par l'aldéhyde correspondant à l'acide glycidique mis en œuvre par départ de CO^2 .

La solution aqueuse contient du carbonate de sodium en quantité sensiblement théorique correspondant à la formation d'une molécule de bicarbonate de sodium par molécule de glycidate.

Lorsque nous avons traité les éthers glycidiques par de l'eau sous pression, nous avons pu isoler le glycol-éther qui constitue le premier stade de la transformation de ces éthers glycidiques en aldéhydes, et nous avons pu constater l'instabilité des acides glycols et leur transformation facile en aldéhydes. Ici, nous n'avons pas tenté d'isoler le sel de sodium d'un glycol acide; il est à prévoir que la séparation d'un acide glycidique de l'acide glycol serait laborieuse par suite de l'instabilité de ces composés. Cependant, par analogie à ce qui se passe sous l'influence de l'eau, nous pouvons admettre le même mécanisme et supposer la suite de réactions : fixation de H^2O sur le glycidate, hydrolyse du sel de sodium en glycol et CO^3NaH , transformation du glycol en oxyde d'éthylène, puis isomérisation de l'aldéhyde. Ces divers stades étant résumés par le schéma



Action des rayons ultraviolets sur l'éthyltolylglycidate de sodium. — Le produit huileux résultant de l'action des

rayons ultraviolets sur l'éthyltolylglycidate de soude bout intégralement à 119-120° sous 15^{mm} sans laisser de résidu. Il forme avec le bisulfite de sodium un dérivé bisulfitique bien cristallisé; traité par le semicarbazide, il donne une semicarbazone fondant à 149-150° identique à la semicarbazone formée à partir de l'aldéhyde éthyltolylacétique obtenue elle-même, soit par chauffage des acides glycidiques, soit par action de H²O sur l'éther glycidique.

Afin de connaître approximativement la quantité de CO³NaH formée au cours de cette réaction, nous avons effectué un dosage.

Nous avons tout d'abord vérifié que la solution aqueuse débarrassée comme il a été dit des produits insolubles dans l'eau ne donnait aucun précipité par l'acide chlorhydrique (plus de glycidate). Dans cette solution neutre à la phtaléine (donc pas de carbonate en quantité appréciable), nous avons dosé le bicarbonate de sodium par l'acide chlorhydrique normal en présence d'hélianthine. Pour une opération qui nous avait fourni 13^g d'aldéhyde pure, nous avons trouvé 6^g,5 de CO³NaH, ce qui correspond théoriquement à 15^g d'aldéhyde : l'accord est donc très satisfaisant.

Action des rayons ultraviolets sur le propyltolylglycidate de soude. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions sur une solution saturée de propyltolylglycidate de sodium. Nous avons obtenu de l'aldéhyde passant à 126° sous 14^{mm}; sa semicarbazone fond à 120°. Le point de fusion du mélange de cette semicarbazone avec la semicarbazone de l'aldéhyde propyltolylacétique n'est pas abaissé. Elle donne, avec le bisulfite de sodium, un dérivé bisulfitique cristallisé. Nous sommes donc bien en présence de l'aldéhyde propyltolylacétique.

Action des rayons ultraviolets sur l'isobutyltolylglycidate de sodium. — Avec une solution saturée d'isobutyltolylglycidate de sodium, nous avons obtenu une aldéhyde passant

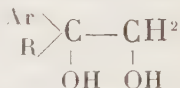
à 138-139° sous 15^{mm}. Sa semicarbazone fond à 230-235° et le point de fusion du mélange de cette semicarbazone avec la semicarbazone de l'aldéhyde de l'isobutyltolylacétique n'est pas abaissé. Elle donne, avec le bisulfite de sodium, un dérivé bisulfitique cristallisé. Nous sommes donc bien en présence de l'aldéhyde isobutyltolylacétique.



CONCLUSIONS.

Nous pouvons ainsi résumer les résultats obtenus au cours de nos recherches.

En accord avec ce qui avait été prévu par des mesures d'absorption dans l'ultraviolet et par l'étude de la déshydratation de certains glycols primaires tertiaires



qui peuvent donner, suivant la température à laquelle on les soumet, soit des aldéhydes, soit des cétones, nous avons pu montrer que les aldéhydes $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \text{R} \end{array} \text{CH} - \text{CHO}$ se transforment en cétones par la chaleur.

Ces aldéhydes pouvaient donner l'une ou l'autre des cétones isomères



suivant que le radical qui subit la migration est R ou Ar.

En fait, nous n'avons pu constater que la formation des cétones $\text{Ar.CH}^2\text{CO.R}$, ce qui montre que, dans cette série, la transformation d'aldéhyde en cétone s'effectue par la permutation du radical R et de l'H fixé sur le même atome de carbone que le carbonyle aldéhydique.

Nous avons, d'autre part, transformé sous l'influence de l'eau les éthers arylalcoylglycidiques en éthers glycols ou en aldéhydes, suivant la température.

Nous avons montré que les rayons ultraviolets transforment, dans certains cas, très facilement, les sels de sodium des acides alcoylarylglycidiques en aldéhydes.

Enfin, nous avons complété ces recherches par la mesure

de l'absorption dans l'ultraviolet des aldéhydes et des cétones.

Au cours de ce travail, nous avons préparé un certain nombre de composés qui n'avaient pas encore été signalés et dont nous donnons la liste.

L'aldéhyde propylparatolylacétique : (semicarbazone);

L'aldéhyde isobutylparatolylacétique : (semicarbazone).

L'isovalérylparatolylcétone : (semicarbazone).

L'éthyltolylglycidate d'éthyle.

Le propyltolylglycidate d'éthyle.

L'isobutyltolylglycidate d'éthyle.

L' α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) valérianate d'éthyle.

L' α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) hexanoate d'éthyle.

L' α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) δ -méthyl hexanoate d'éthyle.

L'acide α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) valérique.

L'acide α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) hexanoïque.

L'acide α,β -dioxy- β (*p*-tolyl) δ -méthyl hexanoïque.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juin 1931.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 juin 1931.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Absorption dans l'ultraviolet et structure des molécules organiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juin 1931.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 Juin 1931.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
91934 Quai des Grands-Augustins, 55.

ERRATA

Page 11, dans dosage d'azote, *au lieu de* substance 4^g, 850, *lire* substance 4^{mg}, 850.

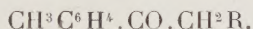
Page 12, dans dosage d'azote, *au lieu de* substance 3^g, 790, *lire* 3^{mg}, 790.

Page 14, ligne 12, *au lieu de* paraméthylphényl-1-butanone-2, *lire* paraméthylphényl-1-pentanone-2.

Page 18, ligne 12, *au lieu de* d ssociation, *lire* dissociation.

Page 23, ligne 9, *au lieu de* Calculé pour $C^{13}H^{18}O$ $H\%$ = 9,47, *lire* Calculé pour $C^{13}H^{18}O$ $H\%$ = 9,6; ligne 14, *au lieu de* fond à 000°, *lire* fond à 178°; ligne 20, *au lieu de* isovaléryltolylacétone, *lire* isovaléryltolylcétone.

Page 25, ligne 25, *au lieu de* $CHC^6H^4.CO.CH^2R$, *lire*



Page 35, dans la figure V, intervertir les n^{os} 1 et 2 placés aux extrémités supérieures des courbes.

Page 46, ligne 4, *au lieu de* le semicarbazide, *lire* le chlorhydrate de semicarbazide.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
89969 Quai des Grands-Augustins, 55.
